

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-118352

(43)Date of publication of application : 20.05.1991

(51)Int.Cl.

C07C219/08
C07C213/06

(21)Application number : 01-256222

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.09.1989

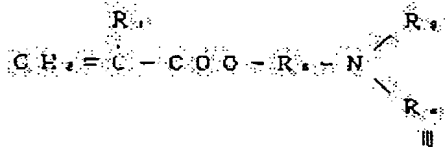
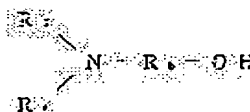
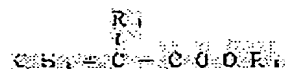
(72)Inventor : KOBAYASHI YUKIYA
ASANO MICHIO
TAKARAMOTO KIYOTAKA
SHIBATA YUKIO

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC MONOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compound in high yield by ester interchange reaction between a (meth)acrylic lower alkyl ester and a dialkylaminoalcohol under increased pressure in the presence of a saturated hydrocarbon inert to the reaction.

CONSTITUTION: The objective acrylic monomer of formula III useful as a raw material for highmolecular coagulants, paper treating agents, antistatic agents, electrically conductive processing agents, etc., can be obtained by reaction between (A) a compound of formula I (R₁ is H or CH₃; R₂ is 1-4C alkyl) and (B) a compound of formula II (R₃ and R₄ are each 1-4C alkyl; R₅ is 2-4C alkylene) in the presence of normally 10-25wt.%, based on the weight of the whole reaction system, of a saturated hydrocarbon inert to the reaction (pref. a 5-8C straight chain aliphatic hydrocarbon) under increased pressure (pref. 1.5-3.0atm). With this method, the reaction rate can be increased to effect substantial shortening of the reaction time along with suppression of side reactions leading to improving the yield of the objective compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-118352

⑤ Int.Cl.⁵

C 07 C 219/08
213/06

識別記号

庁内整理番号

7457-4H
7457-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)5月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アクリル系モノマーの製造法

⑮ 特 願 平1-256222

⑯ 出 願 平1(1989)9月29日

⑰ 発 明 者	小 林	幸 哉	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者	浅 野	道 男	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者	宝 本	清 孝	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑰ 発 明 者	柴 田	幸 生	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	三洋化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人	三洋化成工業株式会社		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1	

明 細 書

1. 発明の名称

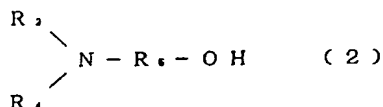
アクリル系モノマーの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中R₁は水素原子またはメチル基; R₂は炭素数1~4のアルキル基である。)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルと一般式



(式中、R₃およびR₄は同種または異種の炭素原子数1~4のアルキル基; R₄は炭素数2~4のアルキレン基である。)で示されるジアルキルアミノアルコールとを反応させて一般式



で示されるアクリル系モノマーを製造する方法において、①反応に対し不活性な飽和炭化水素を添加し、②加圧条件下で反応を行うことを特徴とする反応収率の改善されたアクリル系モノマーの製造法。

2. 圧力1.5~3.0atmの加圧条件下、反応を行う請求項1記載の製造法。

3. 飽和炭化水素が、炭素数5~8の直鎖状脂肪族炭化水素である請求項1または2記載の製造法。

4. 飽和炭化水素の量が反応系全体の重量に対し10%~25%である請求項1~3のいずれか記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、アクリル系モノマーの製造法に関し、更に詳しくは、アクリル酸またはメタクリル酸の

ジアルキルアミノアルキルエステルを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

アクリル酸またはメタクリル酸〔以下、単に（メタ）アクリル酸という。〕のアルキルエステルとジアルキルアミノアルコールとをエステル交換反応させて（メタ）アクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルを製造する際、触媒として有機錫酸化物等の有機金属化合物を用い、大気圧下で反応を行い、反応の進行にともない副生するアルキルアルコールを反応系外に除去しつつ反応させる方法（例えば、特開昭52-153910号公報記載の方法）が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の反応方法では、反応速度が必ずしも充分とは言い難く、反応に長時間を有し、このため副反応物である（メタ）アクリル酸エステルの二重結合への付加生成物が、多いという問題点がある。また、副生成物であるアルキルアルコールが原料の（メタ）アクリル酸アルキル

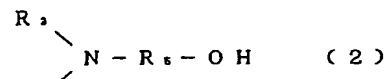
エステルと共に沸るため、アルキルアルコールを除去する際に、原料（メタ）アクリル酸アルキルエステルが反応系外に留出し、反応収率が低下するという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

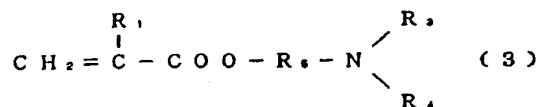
本発明者らは、反応速度が大きく、副生成物の生成量が少なく、かつ反応収率の高いアクリル系モノマーの製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は一般式



で示されるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルと一般式



で示されるジアルキルアミノアルコールとを反応させて一般式



-3-

-4-

で示されるアクリル系モノマーを製造する方法において、反応に対し不活性な飽和炭化水素を添加し、加圧条件下で反応を行うことを特徴とする反応収率の高いアクリル系モノマーの製造法である。

反応に添加する飽和炭化水素は、通常、炭素数が5～8の直鎖状脂肪族炭化水素、（例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等）、およびこれらの異性体である分岐状脂肪族炭化水素、（例えば、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2, 2-ジメチルペンタン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、3, 3-ジメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、2,

2, 4-トリメチルペンタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン等）または、環状飽和炭化水素、（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等）があげられる。なかでも、脂肪族炭化水素が好ましく、直鎖状脂肪族炭化水素が特に好ましい。

一般式（1）においてR₁における炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-または*iso*-プロピル、*n*-または*iso*-ブチル基などがあげられる。これらのうち好ましいのはメチルおよびエチル基である。一般式（1）で示される（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステルの具体的な例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレートなどがあげられる。これらのうち好ましいものはメチル（メタ）アクリレートである。

一般式（2）においてR₃およびR₄における炭素数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-または*iso*-プロピル、*n*-または*i*

-5-

-434-

-6-

スーボチル基などがあげられ、 R_1 および R_2 は同種でも異種でもよい。また R_3 における炭素数2～4のアルキレン基としては、エチレン、n-プロピレン、n-ブチレン基などがあげられる。一般式(2)で示されるジアルキルアミノアルコール類の具体的な例としては、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-ブチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、ジエチルアミノプロパノール、ジ-i-so-プロピルアミノプロパノールなどがあげられる。これらのうち好ましいものは、ジメチルアミノエタノールおよびジエチルアミノエタノールである。

本発明において触媒が用いられる。触媒として用いられる化合物は、アルキル錫酸化物(ジブチル錫オキシド、ジ-n-オクチル錫オキシド等)、アルキル錫ハロゲン化物(ジメチル錫ジクロライド、ジエチル錫ジクロライド等)、あるいは、金属アセチルアセトン錯体(マンガンアセチルアセトン錯体、銅アセチルアセトン錯体および亜鉛アセチルアセトン錯体等)等があげられる。これら

-7-

反応を行うにあたり、触媒は分割供給する必要はなく反応開始時に一度に加えればよい。

反応に添加する炭化水素の添加方法は、最初に一括して仕込んでかまわないし、一部を仕込んでおき、反応の進行と共に残りを補給しても良い。

反応は、加圧下で行う。反応圧力は通常1.5～4.0で、好ましくは、1.5～2.0である。加圧下で反応を行わない場合は、反応時間が長く、反応収率が悪い。

反応温度は通常90～120℃、好ましくは100～110℃である。温度が70℃より低いと反応速度が遅く、温度が150℃より高いと重合などの副反応が起こり易い。

反応は、平衡反応であり、反応を進行させるため副生するアルコールを系外に除去しつつ反応を進める。反応により副生するアルコールは未反応の原料(メタ)アクリル酸エステルと共沸するが、この場合添加した炭化水素がアルコールと共沸するため、共沸物を蒸留塔に導き適当な還流比で反応系内に還流させながらその一部を系外に取り出

の触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、またそれぞれを併用してもよい。

本発明の反応に際して原料(メタ)アクリル酸エステルおよび生成物アクリル系モノマーの重合を防止するため、反応系に重合防止剤を添加する。この重合防止剤は通常、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ジブチルカテコール、パラフェニレンジアミン等が用いられる。

反応に添加する炭化水素の添加量は、反応系全体の重量に対して通常10%～25%であり、好ましくは20%～25%である。

反応を行うにあたり、触媒の使用量は原料ジアルキルアミノアルコール類に対して通常0.003～10モル%、好ましくは0.03～3モル%である。

(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルの使用量は、ジアルキルアミノアルコール類1モルに対して通常1～5モル、好ましくは1.5～3モルである。

-8-

す。還流比は通常1:1～15:1の間に定められる。反応中、蒸留塔の塔頂温度は通常、80～85℃に保つ。副反応や重合を防ぐために反応液の温度は130℃以下に、また塔頂温度は90℃以下に保つことが望ましい。反応時間は通常10～15時間である。反応の推移はガスクロマトグラフィーにより目的生成物と原料ジアルキルアミノアルコール類の変化率をチェックすればよい。反応は、通常ジアルキルアミノアルコールのジアルキルアミノ(メタ)アクリレートへの添加率として追跡する。反応は、ジアルキルアミノアルコールが消失するまで反応させてもよいが、反応末期の速度が遅いため、通常は添加率70%～80%で反応を止め、反応液を常法に従い減圧蒸留し、目的生成物であるアクリル系モノマーを得る。蒸留にて回収される(メタ)アクリレートおよびジアルキルアミノアルコールは再使用される。

-9-

-435-

-10-

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

スターラー、温度計、および蒸留塔を備えた加圧可能な反応容器に、アクリル酸メチル 293 g、ジメチルアミノエタノール 178 g、n-ヘキサン 138 g、ジブチル錫オキシド 3.0 g およびフェノチアジン 3.4 g を仕込んだ。攪拌下、反応温度 100℃、圧力 0.8~1.5 atm で反応を行い、蒸留塔塔頂部より、共沸してくるメタノールと n-ヘキサンの混合物を還流比 3:1 で連続的に系外に取り出しながら反応を行った。反応率は、ガスクロマトグラフにてチェックし反応率 80% に達するまでの時間は 13 時間であった。この間蒸留塔塔頂温度は、65~75℃であった。この反応液をそのまま、減圧蒸留して 5 mmHg で 48℃ のジメチルアミノエチルアクリレートの留分 217 g を得た。ジメチルアミノエチルアク

リレートの原料ジメチルアミノエタノールに対する収率は 76% である。

実施例 2

実施例 1 と同様の装置に、メタクリル酸メチル 280 g、ジメチルアミノエタノール 178 g、n-ヘキサン 138 g、ジブチル錫オキシド 3.0 g、およびフェノチアジン 3.4 g を仕込んだ。攪拌下、反応温度 110℃、圧力 0.1~1.8 atm で反応を行い、蒸留塔塔頂部より、共沸してくるメタノールと n-ヘキサンの混合物を還流比 2:1 で連続的に系外に取り出しながら反応を行った。反応率 80% に達するまでの時間は、8 時間であった。この間蒸留塔塔頂部の温度は、50~85℃であった。この反応液をそのまま、減圧蒸留して 5 mmHg で 55℃ のジメチルアミノエチルメタクリレートの留物 248 g を得た。ジメチルアミノエチルメタクリレートの原料ジメチルアミノエタノールに対する収率は、79% であった。

-11-

-12-

比較例 1

実施例 1 と同様の装置に、アクリル酸メチル 344 g、ジメチルアミノエタノール 178 g、ジブチル錫オキシド 3.0 g およびフェノチアジン 3.4 g を仕込んだ。攪拌下、加熱して蒸留塔塔頂部より、共沸してくるメタノールとアクリル酸メチルの混合物を還流比 5:1 で連続的に系外に取り出しながら反応を行った。反応率 80% に達するまでの時間は 21 時間であった。この間蒸留塔塔頂温度は、61~68℃であった。この反応液をそのまま減圧蒸留し、5 mmHg で 48℃ のジメチルアミノエチルアクリレート留分 211.7 g を得た。ジメチルアミノエチルアクリレートの原料ジメチルアミノエタノールに対する収率は 74% であった。

結果は第 1 表のようであった。

第 1 表

	実施例		比較例
	1	2	1
反応時間 (時間)	13	8	21
転化率 (%)	80	80	80
収率 (%)	77	79	79
副生物量 合計 (%)	3	0.8	6

：(エステル交換反応終了後)

発明の効果

本発明は下記の効果を奏する。

- (1) 反応時間が大幅に短縮する、または、同一反応時間で反応収率が大幅にアップする。
- (2) 反応中に副生するアルコールおよび原料アルコールが目的生成物であるアクリル系モノマーや原料(メタ)アクリル酸エステルの二重結合に付加するといった副反応が起こることが少ない。

-13-

-436-

-14-

(3) 副生するアルコールが添加炭化水素と共沸して系外に除去されるため、原料(メタ)アクリル酸エステルのロスが少なくすむ。

上記効果を奏することから本発明によって得られるアクリル系モノマーは、高分子凝集剤、紙処理剤、帯電防止剤、導電加工剤などの原料として有用である。

特許出願人

三洋化成工業株式会社

